

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

p.15

(11)Publication number : 10-096192

(43)Date of publication of application : 14.04.1998

(51)Int.Cl.

D21H 19/44  
D21H 19/38

(21)Application number : 08-271710

(71)Applicant : OJI PAPER CO LTD

(22)Date of filing : 20.09.1996

(72)Inventor : FUJIWARA SEIJI  
FUKUI TERUNOBU

## (54) MATTE COATED PAPER FOR PRINTING AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain matte coated paper for printing capable of being difficultly stained by an ink without reducing an adhered amount of the ink.

SOLUTION: In this matte coated paper in which a coated layer consisting of a pigment and an adhesive as main components is made on a base paper, the coated layer contains 0.2-5wt.% of polytetrafluoroethylene resin particles based on the total solid of the pigment and 3-30wt.% of the adhesive based on the pigment in a solid base. As the polytetrafluoroethylene resin particles, those having 5-30 $\mu$ m average particle size and twice or more as much as the average particle size of the pigment are used.

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1]It is what provides an application layer which uses paints and adhesives as the main ingredients on stencil paper, A blending ratio [ as opposed to / this application layer contains polytetrafluoroethylene resin particles at 0.2 to 5% of the weight of a rate to the amount of total solids of the above-mentioned paints, and / paints of the above-mentioned adhesives ] is 3 to 30 % of the weight by a solid content ratio, And lusterless coated paper for printing with which mean particle diameter of the above-mentioned polytetrafluoroethylene resin particles is characterized by being more than twice the mean particle diameter of the above-mentioned paints at 5-30 micrometers.

[Claim 2]The lusterless coated paper for printing according to claim 1 using at least one sort of paints chosen from a group which consists of kaolin, delaminated kaolin, and talc whose mean particle diameter is not less than 1.5 micrometers with a solid content ratio at 40% of the weight or more of a rate of all the paints.

[Claim 3]On stencil paper, dry, provide a paints application layer and coating liquid which uses paints and adhesives as the main ingredients as the above-mentioned coating liquid, [ coating and ] Polytetrafluoroethylene resin particles are included at 0.2 to 5% of the weight of a rate to the amount of total solids of the above-mentioned paints, and a blending ratio to paints of the above-mentioned adhesives uses aquosity liquid which is 3 to 30 % of the weight by a solid content ratio, Mean particle diameter of the above-mentioned polytetrafluoroethylene resin particles at 5-30 micrometers. It being more than twice the mean particle diameter of the above-mentioned paints and polymer latex of the above-mentioned adhesives obtained with an emulsion polymerization method in part at least are used, A manufacturing method of lusterless coated paper for printing mixing with the above-mentioned paints etc. and preparing the above-mentioned coating liquid after this polymer latex distributes the above-mentioned polytetrafluoroethylene resin particles beforehand in part at least.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to lusterless coated paper for printing which lusterless coated paper especially the dirt of the blank surface generated when the printing surface and blank surface after printing are worn, and what is called ink dirt do not generate easily, and a manufacturing method for the same.

[0002]

[Description of the Prior Art]Lusterless coated paper makes the surface gloss of a blank paper low intentionally, is decent as printed matter, and is the coated paper which brews a deep tone and gave the high grade feeling. fine-arts printing with such high-class lusterless coated paper, a high-class poster, a catalog, a calendar, etc. -- width -- it is used widely. Generally, lusterless coated paper is manufactured by two kinds of methods. the coating liquid which blended coarse paints (it is usually 0.4-10 micrometers at mean particle diameter) compared with the paints (it is usually 0.1-2 micrometers at mean particle diameter) used for the coated paper of the gross system usual [ one ] -- stencil paper -- coating, [ dry and ] It produces commercially then or is producing commercially by performing slight calender processing. Other one is the method of transferring the split face of the micron unit which uses a surface roughening calender roll and a roll has on the application layer surface, and making the paints application layer surface by which coating was carried out smoothly to it lusterless.

[0003]Thus, for the surface which has the unevenness, the manufactured lusterless coated paper is holding the difficulty in respect of practical use. What is called ink dirt that printer's ink transfers to blank parts can be mentioned by rubbing a printing department and blank parts as a big problem especially in the post process which finished printing of presswork, a bookbinding process or a conveying step, etc., etc. If generated by this ink dirt, product value will fall, and when severe, an immense loss will be received as a user claim. The main causes which ink dirt generates are generally considered as follows. That is, lusterless coated paper has unevenness on the application layer surface, and when the ink film of blank parts and a printing department contacts, it is presumed to be that the heights of a blank paper shave [ that ] ink.

[0004]In order to solve such rubbing dirt conventionally, as printer's ink, the abrasion-resistance compound etc. which use a wax etc. as the main ingredients are added in ink, and the measures of reducing friction with a printing surface and a blank surface are taken. How (JP,5-117995,A) to process coated paper with the elevated-temperature soft calender more than prescribed temperature as coated paper on the other hand, Although the method

(JP,5-5297,A) of providing the application layer which carries out specific amount content of the delaminated clay which has specific particle diameter in stencil paper, etc. are proposed, it will not have resulted, by the time it solves ink dirt. Although the method (JP,6-158594,A) of carrying out specific amount content of the lubricant, such as a fatty acid emulsion, a fatty-acid-salt emulsion, a wax emulsion, and a polyethylene emulsion, and making an application layer form into coating liquid, etc. are proposed, It will not have resulted, by the time it acquires the effect which should be satisfied even if it uses which lubricant.

[0005]This invention persons proposed previously the method of making a paints application layer containing polyolefin resin particles, by making ink dirt into the method of making it reduce - cancel (the Japanese-Patent-Application-No. No. 13007 [ seven to ] gazette). . However, it is required to use the thing of the big particle diameter of as [ whose mean particle diameter is not less than 8 micrometers ], for reducing ink dirt by polyolefin resin particles, When it was fully going to reduce ink dirt, there was a problem that smooth nature fell and the impression nature of ink fell for the big particle diameter.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]Then, this invention was developed for the purpose of providing the lusterless coated paper where ink dirt hardly happens and which does not have the fall of ink impression nature.

[0007]

[Means for Solving the Problem]In coating and lusterless coated paper for printing which dried and provided a paints application layer in this invention, coating liquid which uses paints and adhesives as the main ingredients on stencil paper, Polytetrafluoroethylene resin particles are included for this application layer at 0.2 to 5% of the weight of a rate to the amount of total solids of the above-mentioned paints, And a blending ratio to paints of adhesives is 3 to 30 % of the weight by a solid content ratio, and when mean particle diameter of the above-mentioned polytetrafluoroethylene resin particles moreover made it more than twice mean particle diameter of the above-mentioned paints at 5-30 micrometers, the above-mentioned purpose was attained.

[0008]Namely, by making a paints application layer contain polytetrafluoroethylene resin particles which have bigger particle diameter than paints at a specific rate in this invention, It finds out that an extremely outstanding effect which ink dirt is reduced remarkably and does not cause a fall of ink impression nature is acquired, and came to complete this invention.

[0009]Polytetrafluoroethylene used by this invention is polymer called polytetrafluoroethylene, and its coefficient of friction is very low, and it is rich in a mold-release characteristic. By making it dotted with this polymer in this invention in the state where it exposed to the paints application layer surface selectively in a form of particles, Even if blank parts and a printing department are rubbed in bookbinding of presswork or after that, a conveying step, etc., an ink dirt phenomenon of an ink film of a printing department being shaved off and soiling blank parts can be canceled remarkably. By that a coefficient of friction at the time of blank parts and a printing department being ground can be greatly lowered by polytetrafluoroethylene resin particles, and namely, moreover choosing a thing of bigger specific particle diameter like the above-mentioned than paints. It is presumed that acts also as a spacer which prevents heights of a blank surface from carrying out direct contact to an ink film when a blank surface and a printing department are ground, and ink dirt can be improved very effectively as a result.

[0010]If the ink dirt mitigation effect over ink impression nature and an addition is taken into consideration although an effect as the above-mentioned spacer is excellent so that particle

diameter of polytetrafluoroethylene resin particles is large, 5–30 micrometers of practical mean particle diameter (mean particle diameter measured by laser diffractometry) are 5–20 micrometers more preferably. Although there are few mitigation effects of ink dirt, and the mitigation effect of ink dirt is incidentally excellent in less than 5 micrometers when another side and 30 micrometers are exceeded, dispersion stability at the time of considering it as ink impression nature or paints coating liquid, etc. fall, and it is not desirable.

[0011] Although this polytetrafluoroethylene resin particle is used at 0.2 to 5% of the weight of a rate with a solid content ratio to paints among an application layer, This is because there are few mitigation – the dissolution effects of ink dirt, and dispersion stability in aqueous coating liquid for application layer formation falls, or there are [ the dissolution effect over ink dirt is not only saturated, but ] a fall of ink impression nature, etc. and it is not desirable, if another side and 5 % of the weight are exceeded in less than 0.2 % of the weight.

[0012] At least 1 of paints with which mean particle diameter is chosen from not less than 1.5-micrometer kaolin, delaminated kaolin, and talc as paints for paints application layers It is desirable for all the paints to make a seed contain 40% of the weight or more. Namely, flat paints in this way with big particle diameter (an aspect ratio is high) If paints are used, Usually, the low degree of white paper gloss is obtained like a case where heavy calcium carbonate mostly used to manufacture of lusterless coated paper is used, The mitigation effect over ink dirt by addition of polytetrafluoroethylene resin particles becomes larger compared with a case of heavy calcium carbonate usually widely used for manufacture of lusterless coated paper.

[0013] Although this reason is not necessarily clear, kaolin, delaminated kaolin, and talc, Since the particle shape is tabular, compared with heavy calcium carbonate, unevenness of an application layer side is loose, and an operation as a spacer of polytetrafluoroethylene resin particles is presumed to be what is revealed more clearly. When loadings which paints chosen from kaolin, delaminated kaolin, and talc incidentally totaled are less than 40 % of the weight, there is a possibility that the mitigation effect (or the dissolution effect) over ink dirt by addition of polytetrafluoroethylene resin particles may fall.

[0014] Of course, it should just be used, not limiting a kind in particular of paints used for a paints application layer in this invention, and adhesives, and choosing it suitably from paints and adhesives which are used for a coating composition of usual coated paper. Kaolin which has said specific particle diameter as paints, delaminated kaolin, Besides talc, for example Heavy calcium carbonate, precipitated calcium carbonate, a satin white, Calcium sulfite, gypsum fibrosum, barium sulfate, calcination kaolin, white carbon, Structure kaolin, diatomaceous earth, magnesium carbonate, a titanium dioxide, aluminium hydroxide, Organic colors, such as inorganic pigments, such as calcium hydroxide, magnesium hydroxide, zinc hydroxide, a zinc oxide, magnesium oxide, the Bend night, and a sericite, polystyrene resin particles, urea-formaldehyde-resin particles, and a very small empty capsid, etc. are illustrated as an usable thing.

[0015] As adhesives, for example Conjugated diene system latex, such as protein, such as casein and soybean protein, styrene butadiene copolymer latex, methyl methacrylate butadiene copolymer latex, and styrene-methylmethacrylate butadiene copolymer latex, Acrylic latex, such as a polymer of acrylic ester and/or methacrylic acid ester, or copolymer latex, A polymer or copolymer latex etc. which denaturalized vinyl system latex, such as ethylene-vinyl acetate polymer latex, or these various polymer latex by functional group content monomers, such as a carboxyl group, is illustrated. Alkali solubility, various kinds of synthetic resin polymers of alkali \*\*\*\*\*\*, Polyvinyl alcohol, olefin maleic anhydride resin, melamine resin, It is usable in

cellulosics, such as starch, such as synthetic resin glue, such as urea resin and urethane resin, oxidized starch, positive starch, esterification starch, and dextrin, carboxymethyl cellulose, and hydroxyethyl cellulose, etc.

[0016] Generally, although adhesives should just be used at 3 to 30% of the weight of a rate with a solid content ratio to paints, it is preferred to be especially used at 5 to 30% of the weight of a rate.

[0017] Although a product of this invention is manufactured at coating and a process of drying and providing a paints application layer, aquosity coating liquid which uses paints and adhesives as the main ingredients on stencil paper, Since polytetrafluoroethylene resin particles by which addition use is carried out are inferior to coating liquid in aquosity dispersibility by this invention, it is supposed conventionally at aquosity coating liquid that it will be hard to carry out addition use. In this invention, after it used polymer latex of adhesives obtained with an emulsion polymerization method in part at least and this polymer latex distributed polytetrafluoroethylene resin particles beforehand in part at least, the use was enabled by a method of carrying out addition mixing at coating liquid.

[0018] Namely, in coating and a method of drying and providing a paints application layer coating liquid for which paints and adhesives are used as the main ingredients on stencil paper in this invention, As the above-mentioned coating liquid, polytetrafluoroethylene resin particles are included at 0.2 to 5% of the weight of a rate to the amount of total solids of the above-mentioned paints, And a blending ratio to paints of the above-mentioned adhesives uses aquosity liquid which is 3 to 30 % of the weight by a solid content ratio, and mean particle diameter as the above-mentioned polytetrafluoroethylene resin particles at 5-30 micrometers. Use that which is more than twice the mean particle diameter of the above-mentioned paints, and polymer latex of the above-mentioned adhesives obtained with an emulsion polymerization method in part at least is used, After this polymer latex distributes the above-mentioned polytetrafluoroethylene resin particles beforehand in part at least, by mixing with the above-mentioned paints etc. and preparing the above-mentioned coating liquid, it is dramatically efficient and manufacture of desired lusterless coated paper for printing is enabled.

[0019] As for polytetrafluoroethylene resin particles, since it is hard to distribute in water, in order to use for aquosity coating liquid for coated paper, it is preferred to add in the state where it distributed in water beforehand using a suitable dispersing agent. Usually, although it can distribute by choosing a surface-active agent of an Nonion system, etc., it is a new dispersing agent (surface-active agent). It is preferred for addition to induce superfluous foaming of coating liquid in many cases, and not to use a dispersing agent for distribution of polytetrafluoroethylene resin particles as much as possible. Then, a result in which this invention persons examined a dispersion method of polytetrafluoroethylene resin particles wholeheartedly, It found out that it could distribute easily without newly adding a dispersing agent to polymer latex obtained by an emulsion polymerization method used as adhesives of a paints application layer if polytetrafluoroethylene resin particle addition is carried out, and a described method was completed.

[0020] In this invention, adhesives in part at least For example, conjugated diene system latex, After it used polymer latex obtained by emulsion polymerization methods, such as acrylic latex and vinyl system latex, and this polymer latex has distributed polytetrafluoroethylene resin particles beforehand in part at least, By using it for preparation of coating liquid, it is stabilized and practical aquosity coating liquid can be obtained.

[0021] Of course into aquosity coating liquid which forms an application layer, various auxiliary

agents, such as a water resistance-ized agent, a hardening agent, a cross linking agent, a defoaming agent, colorant, a release agent, and a flow denaturing agent, may be blended suitably if needed.

[0022] Thus, although coating of the prepared coating liquid is carried out on stencil paper, it is not limited in particular for manufacturing methods (acid paper making, neutral paper making, etc.) or the U.S. tsubo of stencil paper, and high-quality stencil paper about 30 – 300 g/m<sup>2</sup>, nature stencil paper of inside, etc. are usually suitably used as stencil paper.

[0023] Carry out coating of the coating liquid to stencil paper, and as a method of drying, They are suitably used by a coating apparatus and a dry technique which are used for general coated paper manufacture, and as a coating apparatus, For example, a braid coating machine, an air knife coater, a roll coater, A reverse roll coater, a bar coating machine, a curtain coating machine, a dice lot coating machine, an one machine or an off-machine coating machine which formed both sides or one side coating apparatus, such as a photogravure coating machine, a CHAMPU REXX coating machine, a size press coating machine, and a BIRUBUREDO coating machine, — a stencil paper top — much more — or coating is divided and carried out to a multilayer. Various stoving methods, such as publicly known hot wind heating, gas-heater heating, high frequency induction heating, electric heater heating, infrared heater heating, laser heating, and electron beam heating, are suitably adopted as desiccation of a humid application layer on stencil paper from the former.

[0024] As for a coating amount, when blank paper quality, printing quality and coating fitness of lusterless coated paper for printing obtained, drying capacity in high-speed coating, etc. are taken into consideration, it is desirable to adjust in the range about 5 per one side – 50 g/m<sup>2</sup>. The coated paper obtained in this way can also carry out application-of-pressure finishing suitably according to quality demanded with a super calender of one or OFF, a mat calender, a surface roughening calender, a soft calender, etc.

[0025]

[Embodiment of the Invention] An example is given to below and this invention is concretely explained to it. Of course, this invention is not limited to them. That it is especially in an example with a part and % shows weight section and weight %, unless it limits. The amount of solid content shows the ingredient loadings to be used in principle.

[0026] As example 1 paints, mean particle diameter uses 50 copies of heavy calcium carbonate (trade name: the – paints A by hydro-curve 60-/Bihoku Funka Kogyo CO., LTD.) which is 1.2 micrometers, and 50 copies of kaolin (trade name: Nusurf / – paints B by an ene gel hard company) whose mean particle diameter is 2.1 micrometers, To this, it is ten copies (trade name: made by T-2260-/Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.) of styrene butadiene copolymer latex as adhesives. Two copies of oxidized starch (trade name: ace C / prince cornstarch company make) gelatinized beforehand is added, Apart from this, it is a polytetrafluoroethylene resin particle (Fluo 300/MICRO trade name:.) with a mean particle diameter of 7.0 micrometers with the 5% solution of alkyl vinyl ether maleic acid derivative copolymer solution (trade name: made by Wismar YK-1/Toho Chemical Industry Co., Ltd.). The dispersed matter prepared so that the – resin particle a by POWDER might serve as 30% of concentration was added, and water was added, it mixed uniformly, and the coating liquid whose solids concentration is 58% was obtained. The addition to 100 copies of paints of the resin particle a at this time was 2.0 copies. Double-sided coating and desiccation were performed by the braid coating machine so that it might become 20 g/m<sup>2</sup> with dry weight per one side on the high-quality stencil paper of U.S. tsubo 90 g/m<sup>2</sup> about this coating liquid, and the coated paper whose moisture after

desiccation is 5.5% was obtained.

[0027]In example 2 Example 1, coated paper was obtained like Example 1 except having made the addition of the resin particle a to 100 copies of paints into 0.5 copy.

[0028]In example 3 Example 2, coated paper was obtained like Example 2 except mean particle diameter having used the polytetrafluoroethylene resin particles (trade name: the - resin particle b by Fluo 625 F/MICROPOWDER) which are 11.0 micrometers instead of the resin particle a.

[0029]In example 4 Example 1, not using alkyl vinyl ether maleic acid derivative copolymer solution, addition distribution of the resin particle a was carried out at the styrene butadiene copolymer latex used as adhesives, and coated paper was obtained like Example 1 except having prepared coating liquid.

[0030]In example 5 Example 1, coated paper was obtained like Example 1 except having set the ratio of the paints A and the paints B to 70:30.

[0031]In comparative example 1 Example 1, coated paper was obtained like Example 1 except not having added the resin particle a.

[0032]In comparative example 2 Example 1, it replaced with the resin particle a and coated paper was obtained like Example 1 except having used the polytetrafluoroethylene resin particles (trade name: the - resin particle c by Fluo HT/MICRO POWDER) whose mean particle diameter is 4.0 micrometers.

[0033]In comparative example 3 Example 1, coated paper was obtained like Example 1 except having used heavy calcium carbonate (trade name: SOFUTON 1200 / Bihoku Funka Kogyo CO., LTD. make) whose mean particle diameter is 3.9 micrometers instead of the paints A.

[0034]In comparative example 4 Example 1, mean particle diameter uses the polyolefin resin dispersion liquid (trade name: the - resin particle d by a V-200/of CHEMIPPEARL Mitsui petrochemical company) which are 6.2 micrometers instead of the resin particle a, Coated paper was obtained like Example 1 except not having used an alkyl vinyl ether maleic acid derivative copolymer. Measurement of the mean particle diameter of the paints used by an above-mentioned example and comparative example, polytetrafluoroethylene resin particles, and polyolefin resin particles, evaluation of rubbing dirt, white paper gloss, and printing smooth nature were evaluated by measuring according to the following methods.

[0035](Measurement of the mean particle diameter of paints and a resin particle) The mean particle diameter of paints measured particle size distribution with the sedimentation method (measuring instrument: SEDI graph 5000 / Shimadzu make), and made the particle diameter from which accumulated weight will be 50% the mean particle diameter of paints. The mean particle diameter of the resin particle (polytetrafluoroethylene resin particles and polyolefin resin particles) measured particle size distribution by laser diffractometry (measuring instrument: made by SALD-2000/Shimadzu), and made the particle diameter from which accumulated weight will be 50% mean particle diameter.

[0036](Valuation method of ink dirt) It prints using RI printing testing machine (made by Akira Seisakusho), using the ink for offset printing (trade name: Graf-g / Dainippon Ink make) 0.3 ml, Viewing estimated the concentration of the ink which rubbed 5 round trips by 600 g of load, and was transferred to the blank paper from the printed paper after neglect using the dyeing thing fastness-to-rubbing testing machine (made in an Oriental energy machine factory) for three days.

O : -- O without transition of ink : ink -- \*\*\*\* -- x which \*\* :ink transferred slightly has transferred slightly : Transition of ink is a problem mostly. [0037](Gloss) According to JIS



P8142, it measured at the angle of 75 degrees.

[0038](Ink impression nature) It printed like ink dirt evaluation and visual evaluation of the homogeneity of ink impression of a printing surface was carried out.

O : O also with high concentration in which ink impression is uniform : Concentration is slightly low although ink impression is uniform. [0039]

[Table 1]

	顔料塗被層に使用した顔料及び樹脂粒子						塗被紙の品質			
	顔 料			樹 脂 粒 子			光沢 (%)	イン 着肉 性	イン 汚れ	
	種類	粒径 ( $\mu\text{m}$ )	添加 量	種類	粒径 ( $\mu\text{m}$ )	添加 量				
実施例										
1	重質炭か	1.2	50	ポリテトラ フルオロエチレン	7.0	2	18	○	◎	
	カオリン	2.1	50							
2	重質炭か	1.2	50	ポリテトラ フルオロエチレン	7.0	0.5	20	◎	○	
	カオリン	2.1	50							
3	重質炭か	1.2	50	ポリテトラ フルオロエチレン	11.0	0.5	18	○	◎	
	カオリン	2.1	50							
4	重質炭か	1.2	50	ポリテトラ フルオロエチレン	7.0	2	18	○	◎	
	カオリン	2.1	50							
5	重質炭か	1.2	70	ポリテトラ フルオロエチレン	7.0	2	17	○	○	
	カオリン	2.1	30							
比較例										
1	重質炭か	1.2	50	なし	-	-	21	◎	×	
	カオリン	2.1	50							
2	重質炭か	1.2	50	ポリテトラ フルオロエチレン	4.0	2	18	◎	△	
	カオリン	2.1	50							
3	重質炭か	3.9	50	ポリテトラ フルオロエチレン	7.0	2	10	○	△	
	カオリン	2.1	50							
4	重質炭か	1.2	50	ポリオレフィン	6.2	2	18	◎	×	
	カオリン	2.1	50							

[0040]

[Effect of the Invention] White paper gloss was low, and it was hard to generate ink dirt, and the lusterless coated paper for printing concerning this invention was excellent so that clearly from the result of Table 1.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3257418号  
(P3257418)

(45)発行日 平成14年2月18日(2002.2.18)

(24)登録日 平成13年12月7日(2001.12.7)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

D 2 1 H 19/38

D 2 1 H 19/38

19/56

19/56

請求項の数3(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平8-271710

(22)出願日 平成8年9月20日(1996.9.20)

(65)公開番号 特開平10-96192

(43)公開日 平成10年4月14日(1998.4.14)

審査請求日 平成12年1月17日(2000.1.17)

(73)特許権者 000122298

王子製紙株式会社

東京都中央区銀座4丁目7番5号

(72)発明者 藤原誠二

兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 新

王子製紙株式会社尼崎研究センター内

(72)発明者 福井照信

兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 新

王子製紙株式会社尼崎研究センター内

(74)代理人 100068032

弁理士 武石 靖彦 (外1名)

審査官 中島 庸子

(56)参考文献 特開 平9-300811 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, D B名)

D21H 11/00 - 27/42

(54)【発明の名称】 印刷用艶消し塗被紙とその製造方法

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】原紙上に、顔料と接着剤を主成分とする塗被層を設けてなるものであり、該塗被層が、ポリテトラフルオロエチレン樹脂粒子を上記顔料の全固形分量に対して0.2～5重量%の割合で含み、かつ上記接着剤の顔料に対する配合割合が、固形分比率で3～30重量%であること、及び上記ポリテトラフルオロエチレン樹脂粒子の平均粒子径が5～30 $\mu$ mで、上記顔料の平均粒子径の2倍以上であることを特徴とする印刷用艶消し塗被紙。

【請求項2】平均粒子径が1.5 $\mu$ m以上であるカオリン、デラミネーテッドカオリン及びタルクからなる群から選ばれる少なくとも1種の顔料を、固形分比率で、全顔料の40重量%以上の割合でを使用することを特徴とする請求項1記載の印刷用艶消し塗被紙。

2

【請求項3】原紙上に、顔料と接着剤を主成分とする塗工液を塗工、乾燥して顔料塗被層を設けるものであって、

上記塗工液として、ポリテトラフルオロエチレン樹脂粒子を上記顔料の全固形分量に対して0.2～5重量%の割合で含み、かつ上記接着剤の顔料に対する配合割合が、固形分比率で3～30重量%である水性液を使用すること、

上記ポリテトラフルオロエチレン樹脂粒子の平均粒子径が5～30 $\mu$ mで、上記顔料の平均粒子径の2倍以上であること、及び、

上記接着剤の少なくとも一部に乳化重合法で得られた重合体ラテックスを使用し、上記ポリテトラフルオロエチレン樹脂粒子を、該重合体ラテックスの少なくとも一部に予め分散させた後、上記顔料等と混合して上記塗工液

10

を調製することを特徴とする印刷用艶消し塗被紙の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は艶消し塗被紙、特に印刷後の印刷面と白紙面が擦れることによって発生する白紙面の汚れ、所謂インキ汚れの発生しにくい印刷用艶消し塗被紙およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】艶消し塗被紙は、意図的に白紙の表面光沢を低くし、印刷物として上品で深みのあるトーンを醸しだして高級感を与えるようにした塗被紙である。このような艶消し塗被紙は高級な美術印刷、高級ポスター、カタログ、カレンダー等に広く使用されている。一般に、艶消し塗被紙は2種類の方法で製造されている。その1つは通常のグロス系の塗被紙に使用される顔料（通常、平均粒子径で0.1～2μm）に比べて粗い顔料（通常、平均粒子径で0.4～10μm）を配合した塗工液を原紙に塗工、乾燥して、そのまま製品化するか、あるいは軽度のカレンダー処理を行って製品化している。他の1つは、平滑に塗工された顔料塗被層表面に、粗面化カレンダーロールを用いてロールの有するミクロン単位の粗面を塗被層表面に転写して艶消しに仕上げる方法である。

【0003】このようにして製造された艶消し塗被紙はその凹凸を有する表面のために、実用面で難点を抱えている。特に、大きな問題点として、印刷工程や製本工程、あるいは搬送工程等の印刷を終えた後工程において印刷部と白紙部とが摩擦されることによって白紙部に印刷インキが転移する、所謂インキ汚れを挙げることができる。このインキ汚れが発生すると製品価値が低下し、ひどい場合はユーザークレームとして、莫大な損失を被ることになる。なお、インキ汚れが発生する主な原因は、一般的に次のように考えられている。即ち、艶消し塗被紙は塗被層表面に凹凸を有しており、白紙部と印刷部のインキ皮膜が接触した際に白紙の凸部がインキを削り取ってしまうものと推定される。

【0004】従来、このようなコスレ汚れを解決するために、印刷インキとしては、インキ中にワックス等を主成分とする耐摩擦性のコンパウンド等を添加して印刷面と白紙面との摩擦を軽減する等の処置がとられている。一方、塗被紙としては、塗被紙を所定温度以上の高温ソフトカレンダーで処理する方法（特開平5-117995号公報）、特定の粒子径を有するデラミネーテッドクレーを特定量含有せしめた塗被層を原紙に設ける方法（特開平5-5297号公報）等が提案されているが、インキ汚れを解決するまでには至っていない。さらに、塗工液中に脂肪酸エマルジョン、脂肪酸塩エマルジョン、ワックスエマルジョン、ポリエチレンエマルジョン等の潤滑剤を特定量含有せしめたもので塗被層を形成さ

せる方法（特開平6-158594号公報）等が提案されているが、いずれの潤滑剤を用いても満足すべき効果を得るまでには至っていない。

【0005】また、先に本発明者らはインキ汚れを軽減～解消させる方法として、ポリオレフィン樹脂粒子を顔料塗被層に含有させる方法を提案した（特願平7-13007号公報）。しかしながら、ポリオレフィン樹脂粒子でインキ汚れを軽減するには平均粒子径が8μm以上であるような大きな粒子径のものをを用いることが必要であり、インキ汚れを十分に軽減しようとするとその大きな粒子径のために平滑性が低下してインキの着肉性が低下するという問題があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明はインキ汚れが極めて起こりにくく、かつインキ着肉性の低下のない艶消し塗被紙を提供することを目的として開発された。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明では、原紙上に、顔料と接着剤を主成分とする塗工液を塗工、乾燥して顔料塗被層を設けた印刷用艶消し塗被紙において、該塗被層を、ポリテトラフルオロエチレン樹脂粒子を上記顔料の全固形分量に対して0.2～5重量%の割合で含み、かつ接着剤の顔料に対する配合割合が、固形分比率で3～30重量%であり、しかも上記ポリテトラフルオロエチレン樹脂粒子の平均粒子径が5～30μmで、上記顔料の平均粒子径の2倍以上とすることによって、上記目的を達成した。

【0008】即ち、本発明では、顔料塗被層に、顔料より大きな粒子径を有するポリテトラフルオロエチレン樹脂粒子を、特定の割合で含有させることにより、インキ汚れが著しく軽減され、かつインキ着肉性の低下を起こすことのない極めて優れた効果が得られることを見出し本発明を完成するに至った。

【0009】本発明で使用するポリテトラフルオロエチレンは、ポリ四フッ化エチレンとも呼ばれるポリマーであり、摩擦係数が極めて低く、また離型性に富むものである。本発明では、かかるポリマーを、微粒子の形で、顔料塗被層表面に部分的に露出した状態で点在させることにより、印刷工程やその後の製本、搬送工程等において白紙部と印刷部が摩擦されても、印刷部のインキ皮膜が削り取られて白紙部を汚すというインキ汚れ現象を著しく解消しうるのである。即ち、ポリテトラフルオロエチレン樹脂粒子により、白紙部と印刷部が擦られる際の摩擦係数を大きく下げることができること、しかも、前述の如く、顔料より大きな特定粒子径のものを選択することで、白紙面と印刷部が擦られた際に白紙面の凸部がインキ皮膜に直接接触することを防止するスペーサーとしても作用し、その結果、非常に効果的にインキ汚れを改善できるものと推定される。

【0010】ポリテトラフルオロエチレン樹脂粒子の粒子径は大きいほど、上記スプレーとしての効果は優れるものの、インキ着肉性および添加量に対するインキ汚れ軽減効果を考慮すると、実用性ある平均粒子径（レーザ一回折法により測定した平均粒子径）は5～30  $\mu$ m、より好ましくは5～20  $\mu$ mである。因みに、5  $\mu$ m未満では、インキ汚れの軽減効果が少なく、他方、30  $\mu$ mを越えるとインキ汚れの軽減効果は優れるものの、インキ着肉性や顔料塗液とした場合の分散安定性等が低下し好ましくない。

【0011】なお、該ポリテトラフルオロエチレン樹脂粒子は、塗被層中、顔料に対して固形分比率で0.2～5重量%の割合で使用されるが、これは、0.2重量%未満では、インキ汚れの軽減～解消効果が少なく、他方、5重量%を越えると、インキ汚れに対する解消効果が飽和するのみならず、塗被層形成用の水性塗工液における分散安定性が低下したり、インキ着肉性の低下等があり好ましくないからである。

【0012】また、顔料塗被層用の顔料として、平均粒子径が1.5  $\mu$ m以上のカオリン、デラミネーテッドカオリン、タルクの中から選ばれる顔料の少なくとも1種を全顔料の40重量%以上含有せしめることが望ましい。即ち、このように粒子径の大きな偏平顔料（アスペクト比の高い）顔料を使用すると、通常艶消し塗被紙の製造に多く用いられる重質炭酸カルシウムを使用する場合と同様に低い白紙光沢度が得られ、さらに、ポリテトラフルオロエチレン樹脂粒子の添加によるインキ汚れに対する軽減効果が、通常艶消し塗被紙の製造に広く用いられている重質炭酸カルシウムの場合に比べてより大きくなる。

【0013】この理由は必ずしも明らかではないが、カオリン、デラミネーテッドカオリンやタルクは、その粒子形状が板状であるために、重質炭酸カルシウムと比べて塗被層面の凹凸が緩やかであり、ポリテトラフルオロエチレン樹脂粒子のスプレーとしての作用がより明確に発現されるものと推定される。因みに、カオリン、デラミネーテッドカオリン、タルクから選ばれる顔料の合計した配合量が40重量%未満の場合には、ポリテトラフルオロエチレン樹脂粒子の添加によるインキ汚れに対する軽減効果（または解消効果）が低下するおそれがある。

【0014】勿論、本発明における顔料塗被層に使用される顔料及び接着剤の種類は、特に限定されるものではなく、通常の塗被紙の塗被組成物に使用される顔料や接着剤の中から適宜選択して使用されればよい。顔料としては、前記特定の粒子径を有するカオリン、デラミネーテッドカオリン、タルクの他に、例えば重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、サチンホワイト、亜硫酸カルシウム、石膏、硫酸バリウム、焼成カオリン、ホワイトカーボン、構造化カオリン、珪藻土、炭酸マグネシウ

ム、二酸化チタン、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、ペンドナイト、セリサイト等の無機顔料やポリスチレン樹脂微粒子、尿素ホルマリン樹脂微粒子、微少中空粒子等の有機顔料等が使用可能なものとして例示される。

【0015】また、接着剤としては、例えばカゼイン、大豆蛋白等の蛋白質類、スチレンーブタジエン共重合体ラテックス、メチルメタクリレートーブタジエン共重合体ラテックス、スチレンーメチルメタクリレートーブタジエン共重合体ラテックス等の共役ジエン系ラテックス、アクリル酸エステルおよび／またはメタクリル酸エステルの重合体または共重合体ラテックス等のアクリル系ラテックス、エチレンー酢酸ビニル重合体ラテックス等のビニル系ラテックス、あるいはこれらの各種重合体ラテックスをカルボキシ基等の官能基含有単量体で変性した重合体または共重合体ラテックス等が例示される。さらに、アルカリ溶解性、アルカリ膨潤性等の各種の合成樹脂重合体、ポリビニルアルコール、オレフィンー無水マレイン酸樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、ウレタン樹脂等の合成樹脂系接着剤、酸化澱粉、陽性澱粉、エステル化澱粉、デキストリン等の澱粉類、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体等も使用可能である。

【0016】接着剤は、一般に、顔料に対して、固形分比率で3～30重量%の割合で使用されればよいが、特に5～30重量%の割合で使用されるのが好ましい。

【0017】なお、本発明の製品は、原紙上に、顔料と接着剤を主成分とする水性塗工液を塗工、乾燥して顔料塗被層を設けるという工程で製造されるが、本発明で塗工液に添加使用されるポリテトラフルオロエチレン樹脂粒子は水性分散性が劣るため、従来、水性塗工液には添加使用し難いとされていたものである。本発明では、接着剤の少なくとも一部に乳化重合法で得られた重合体ラテックスを使用し、ポリテトラフルオロエチレン樹脂粒子を、該重合体ラテックスの少なくとも一部に予め分散させた後、塗工液に添加混合するという方法により、その使用を可能としたのである。

【0018】即ち、本発明では、原紙上に、顔料と接着剤を主成分とする塗工液を塗工、乾燥して顔料塗被層を設けるという方法において、上記塗工液として、ポリテトラフルオロエチレン樹脂粒子を上記顔料の全固形分量に対して0.2～5重量%の割合で含み、かつ上記接着剤の顔料に対する配合割合が、固形分比率で3～30重量%である水性液を使用するものであり、上記ポリテトラフルオロエチレン樹脂粒子として平均粒子径が5～30  $\mu$ mで、上記顔料の平均粒子径の2倍以上であるものを使用し、かつ、上記接着剤の少なくとも一部に乳化重合法で得られた重合体ラテックスを使用し、上記ポリテトラフルオロエチレン樹脂粒子を、該重合体ラテックス

10

20

30

40

50

の少なくとも一部に予め分散させた後、上記顔料等と混合して上記塗工液を調製することにより、非常に効率よく、所望の印刷用艶消し塗被紙の製造を可能とする。

【0019】ポリテトラフルオロエチレン樹脂粒子は、水に分散し難いため、塗被紙用の水性塗工液に用いるためには、適当な分散剤を用いてあらかじめ水に分散した状態で添加することが好ましい。通常は、ノニオン系の界面活性剤等を選択することで分散できるが、新たな分散剤（界面活性剤）の添加は塗工液の過剰な発泡を誘発することが多く、ポリテトラフルオロエチレン樹脂粒子の分散にはできるだけ分散剤を用いないことが好ましい。そこで本発明者らはポリテトラフルオロエチレン樹脂粒子の分散方法について鋭意検討した結果、顔料塗被層の接着剤として用いる乳化重合法によって得られる重合体ラテックスにポリテトラフルオロエチレン樹脂粒子添加すると、新たに分散剤を加えることなし容易に分散できることを見出し、上記方法を完成したのである。

【0020】例えば、本発明では、接着剤の少なくとも一部に共役ジエン系ラテックス、アクリル系ラテックスやビニル系ラテックス等の乳化重合法によって得られる重合体ラテックスを使用し、ポリテトラフルオロエチレン樹脂粒子を、該重合体ラテックスの少なくとも一部に予め分散させた状態で、塗工液の調製に使用することにより、安定して実用性ある水性塗工液を得ることができるのである。

【0021】なお、塗被層を形成する水性塗工液中には、必要に応じて耐水化剤、硬化剤、架橋剤、消泡剤、着色剤、離型剤、流動変性剤等の各種助剤が適宜配合されてよいのは勿論である。

【0022】このようにして調製された塗工液は、原紙上に塗工されるが、原紙の製造方法（酸性抄紙、中性抄紙等）や米坪については特に限定されるものではなく、通常原紙としては、 $30 \sim 300 \text{ g/m}^2$  程度の上質原紙や中質原紙等が適宜使用される。

【0023】塗工液を原紙へ塗工し、乾燥させる方法としては、一般の塗被紙製造に用いる塗工装置と乾燥法が適宜使用され、塗工装置としては、例えばブレードコーター、エアナイフコーター、ロールコーター、リバースロールコーター、バーコーター、カーテンコーター、ダイスロットコーター、グラビアコーター、チャンプレックスコーター、サイズプレスコーター、ビルブレードコーター等の両面あるいは片面塗工装置を設けたオンマシンまたはオフマシンコーターによって、原紙上に一層あるいは多層に分けて塗工される。また、原紙上の湿潤塗被層の乾燥には、従来から公知の熱風加熱、ガスヒーター加熱、高周波加熱、電気ヒーター加熱、赤外線ヒーター加熱、レーザー加熱、電子線加熱等の各種加熱乾燥方式が適宜採用される。

【0024】なお、塗工量は得られる印刷用艶消し塗被紙の白紙品質、印刷品質および塗工適性や高速塗工にお

ける乾燥能力等を考慮すると片面当たり  $5 \sim 50 \text{ g/m}^2$  程度の範囲で調整することが望ましい。かくして得られた塗被紙は要求される品質に応じ、オンあるいはオフのスーパーキャレンダー、マットキャレンダー、粗面化キャレンダーやソフトキャレンダー等で適宜加圧仕上げることも可能である。

#### 【0025】

【発明の実施の形態】以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。勿論、本発明はそれらに限定されるものではない。なお、実施例中に部および%とあるのは、特に限定しない限り、重量部および重量%を示す。また、使用する成分配合量は、原則として固形分量で示す。

#### 【0026】実施例1

顔料として、平均粒子径が  $1.2 \mu\text{m}$  である重質炭酸カルシウム（商品名：ハイドロカーブ 60／備北粉化工業社製—顔料A）50部と平均粒子径が  $2.1 \mu\text{m}$  であるカオリン（商品名：Nusurf／エンゲルハード社製—顔料B）50部を使用し、これに、接着剤として、スチレンーブタジエン共重合体ラテックス10部（商品名：T-2260／日本合成ゴム社製）と予め糊化した酸化澱粉（商品名：エースC／王子コーンスターチ社製）2部を加え、これとは別にアルキルビニルエーテル・マレイン酸誘導体共重合体水溶液（商品名：ビスマルYK-1／東邦化学工業社製）の5%溶液で平均粒子径  $7.0 \mu\text{m}$  のポリテトラフルオロエチレン樹脂粒子（商品名：Fluo 300／MICRO POWDER社製—樹脂粒子a）が濃度30%となるように調製した分散物を添加し、水を加えて均一に混合し、固形分濃度が58%の塗工液を得た。なお、このときの樹脂粒子aの顔料100部に対する添加量は2.0部であった。この塗工液を米坪  $90 \text{ g/m}^2$  の上質原紙上に片面当たり乾燥重量で  $20 \text{ g/m}^2$  になるようにブレードコーターで両面塗工、乾燥を行い、乾燥後の水分が5.5%の塗被紙を得た。

#### 【0027】実施例2

実施例1において、顔料100部に対する樹脂粒子aの添加量を0.5部とした以外は、実施例1と同様にして塗被紙を得た。

#### 【0028】実施例3

実施例2において、樹脂粒子aの代わりに、平均粒子径が  $11.0 \mu\text{m}$  であるポリテトラフルオロエチレン樹脂粒子（商品名：Fluo 625F／MICRO POWDER社製—樹脂粒子b）を使用した以外は、実施例2と同様にして塗被紙を得た。

#### 【0029】実施例4

実施例1において、アルキルビニルエーテル・マレイン酸誘導体共重合体水溶液を用いず、接着剤として使用するスチレンーブタジエン共重合体ラテックスに樹脂粒子aを添加分散して、塗工液を調製したこと以外は実施例1と同様にして塗被紙を得た。

## 【0030】実施例5

実施例1において、顔料Aと顔料Bの比率を70:30としたこと以外は実施例1と同様にして塗被紙を得た。

## 【0031】比較例1

実施例1において、樹脂粒子aを添加しなかったこと以外は実施例1と同様にして塗被紙を得た。

## 【0032】比較例2

実施例1において、樹脂粒子aに代えて、平均粒子径が4.0 $\mu$ mのポリテトラフルオロエチレン樹脂粒子（商品名：Fluo HT/MICRO POWDER社製一樹脂粒子c）を用いたこと以外は実施例1と同様にして塗被紙を得た。

## 【0033】比較例3

実施例1において、顔料Aの代わりに、平均粒子径が3.9 $\mu$ mの重質炭酸カルシウム（商品名：ソフトン1200/備北粉化工業社製）を用いた以外は、実施例1と同様にして塗被紙を得た。

## 【0034】比較例4

実施例1において、樹脂粒子aの代わりに、平均粒子径が6.2 $\mu$ mであるポリオレフィン樹脂分散液（商品名：ケミパールV-200/三井石油化学社製一樹脂粒子d）を使用し、またアルキルビニルエーテル・マレイン酸誘導体共重合体を用いなかったこと以外は実施例1と同様にして塗被紙を得た。なお、上記の実施例および比較例で使用された顔料、ポリテトラフルオロエチレン樹脂粒子およびポリオレフィン樹脂粒子の平均粒子径の測定、コスレ汚れの評価、白紙光沢および印刷平滑性については、以下の方法に準じて測定、評価を行った。

【0035】（顔料および樹脂粒子の平均粒子径の測

定）顔料の平均粒子径は沈降法により粒度分布を測定（測定器：セディグラフ-5000/島津製作所製）し、累積重量が50%となる粒子径を顔料の平均粒子径とした。また、樹脂粒子（ポリテトラフルオロエチレン樹脂粒子およびポリオレフィン樹脂粒子）の平均粒子径は、レーザー回折法により粒度分布を測定（測定器：SALD-2000/島津製作所製）し、累積重量が50%となる粒子径を平均粒子径とした。

【0036】（インキ汚れの評価方法）RI印刷試験機（明製作所製）を用い、オフセット印刷用インキ（商品名：Graf-g/大日本インキ社製）を0.3ml使用して印刷を行い、3日間放置後、染色物摩擦堅牢度試験機（東洋精機製作所製）を用い、荷重600gで5往復の摩擦を行い、印刷した紙から白紙に転移したインキの濃度を目視により評価した。

◎：インキの転移がまったくない

○：インキが極く僅かに転移する

△：インキが僅かに転移している

×：インキの転移が多く問題である

【0037】（光沢）JIS P8142に準じ、角度75°で測定した。

【0038】（インキ着肉性）インキ汚れ評価と同様にして印刷し、印刷面のインキ着肉の均一性を目視評価した。

◎：インキ着肉が均一で、かつ濃度も高い

○：インキ着肉は均一だが、濃度がやや低い

【0039】

【表1】

	顔料塗被層に使用した顔料及び樹脂粒子						塗被紙の品質			
	顔 料			樹 脂 粒 子			光沢 (%)	インキ 着肉 性	インキ 汚れ	
	種類	粒径 ( $\mu\text{m}$ )	添加 量	種類	粒径 ( $\mu\text{m}$ )	添加 量				
実施例										
1	重質炭酸	1.2	50	ポリテトラ フルオロエチレン	7.0	2	18	○	◎	
	カオリン	2.1	50							
2	重質炭酸	1.2	50	ポリテトラ フルオロエチレン	7.0	0.5	20	◎	○	
	カオリン	2.1	50							
3	重質炭酸	1.2	50	ポリテトラ フルオロエチレン	11.0	0.5	18	○	◎	
	カオリン	2.1	50							
4	重質炭酸	1.2	50	ポリテトラ フルオロエチレン	7.0	2	18	○	◎	
	カオリン	2.1	50							
5	重質炭酸	1.2	70	ポリテトラ フルオロエチレン	7.0	2	17	○	○	
	カオリン	2.1	30							
比較例										
1	重質炭酸	1.2	50	なし	-	-	21	◎	×	
	カオリン	2.1	50							
2	重質炭酸	1.2	50	ポリテトラ フルオロエチレン	4.0	2	18	◎	△	
	カオリン	2.1	50							
3	重質炭酸	3.9	50	ポリテトラ フルオロエチレン	7.0	2	10	○	△	
	カオリン	2.1	50							
4	重質炭酸	1.2	50	ポリオレフィン	6.2	2	18	◎	×	
	カオリン	2.1	50							

【0040】

【発明の効果】表1の結果から明らかなように、本発明 30

に係る印刷用艶消し塗被紙は、白紙光沢が低く、かつインキ汚れが発生しにくい優れたものであった。